

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-082696

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
H01L 21/26  
H01L 21/316

(21)Application number : 07-238845

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

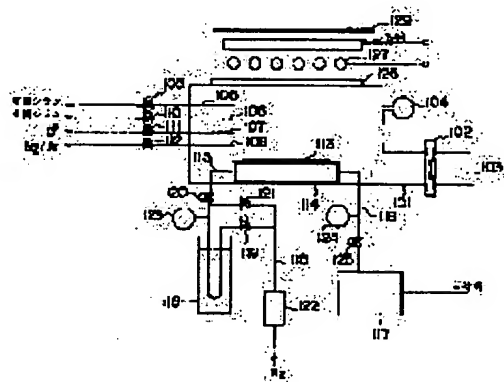
(22)Date of filing : 18.09.1995

(72)Inventor : ITO HITOSHI  
NARA AKIKO**(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE AND SEMICONDUCTOR MANUFACTURING EQUIPMENT****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form an insulating film which is less affected by troubles such as film stress and film reduction induced in a condensation CVD method by a method wherein a series of processes composed of a modification process which modifies a condensed film and a condensed film forming process is repeatedly carried out.

**SOLUTION:** A semiconductor substrate 113 is kept at a low temperature, a vapor intermediate is condensed on a semiconductor substrate 113 through the reaction of a film forming gas composed of oxygen radical gas and organic silane gas, whereby a silicon oxide condensed film is formed on the semiconductor substrate 113.

Then, nitrogen gas is made flow through the hollow structure of a substrate support 114 as oxygen radical keeps flowing, a tungsten flash lamp 127 and an ultraviolet lamp 128 are turned on (modification process), and the condensed film is thermally treated in an atmosphere of oxygen radical. One cycle of processes composed of a condensed film forming process and a modification process is repeatedly carried out a few times, whereby a silicon film which has a very small impurity content and film reduction and prescribed thickness (thick enough to fill up a groove completely) is formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 05.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82696

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/31		H 0 1 L	C
	21/26			P
	21/316			L

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-238845

(22) 出願日 平成7年(1995)9月18日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 伊藤 仁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 奈良 明子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

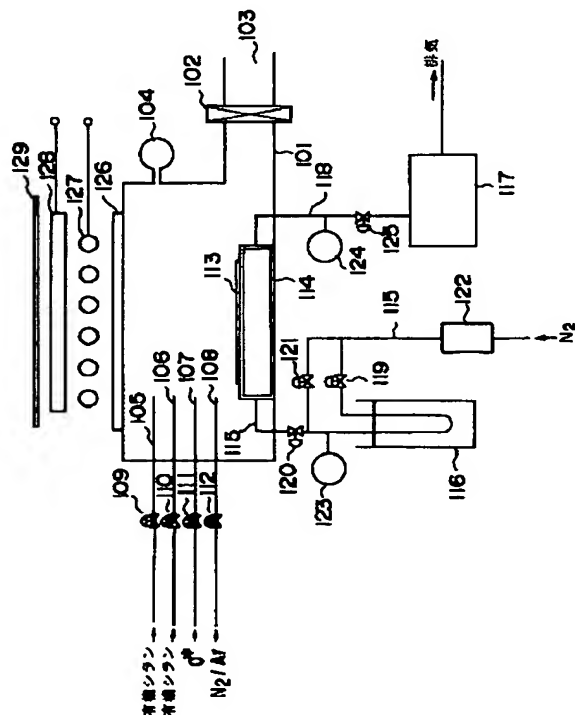
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法および半導体製造装置

(57) 【要約】

【課題】凝集CVD法により膜ストレス、膜減の小さいシリコン酸化膜を形成すること。

【解決手段】半導体基板113を低温に設定するとともに、酸素ラジカルガスと有機シランガスとからなる成膜ガスの反応により生成された気相中間体を半導体基板113上に凝縮させることにより、半導体基板113上に酸化シリコンの凝集膜を形成する(凝集膜形成工程)。次に半導体基板113を高温に設定するとともに、酸素ラジカルガス雰囲気中で凝集膜を熱処理することにより、凝集膜を改質する(改質工程)。上記凝集膜形成工程と上記改質工程とからなる一連の工程を複数回繰り返すことにより、所望膜厚のシリコン酸化膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】処理容器内に収容された半導体基板を第1の基板温度に設定するとともに、酸素ラジカルガスおよび酸素ラジカルを発生するガスの少なくとも一方のガスを含む酸素源ガスと、有機シランガスとからなる成膜ガスを導入して、この成膜ガスの反応により生成された気相中間体を前記半導体基板上に凝縮させることにより、前記半導体基板上に酸化シリコンの凝集膜を形成する凝集膜形成工程と、

前記第1の基板温度より高い第2の基板温度に前記半導体基板を設定するとともに、酸素ラジカルガスおよび水素ラジカルガスの少なくとも一方のガスを含む雰囲気中で前記凝集膜を熱処理することにより、前記凝集膜を改質する改質工程と前記凝集膜形成工程と前記改質工程とからなる一連の工程を複数回繰り返すことにより、所望膜厚のシリコン酸化膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】前記改質工程において、消光時定数が所定値以下の閃光ランプを用いて、前記凝集膜が形成された側から前記半導体基板に光を照射することにより、前記第2の基板温度に前記半導体基板を設定することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】前記改質工程の酸素ラジカルガスおよび水素ラジカルガスの少なくとも一方のガスは、消光時定数が所定値以下の紫外線ランプを用いて、酸素ラジカルを発生するガスおよび水素ラジカルガスを発生するガスの少なくとも一方を含むガスに紫外線を照射して生成されたものからなることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】半導体基板を収容する処理容器と、この処理容器内に、酸素ラジカルガスおよび酸素ラジカルを発生するガスの少なくとも一方のガスを含む酸素源ガスと有機シランガスとからなる前記半導体基板上に酸化シリコンの凝集膜を形成するための成膜ガス、ならびに前記凝集膜を熱処理する雰囲気ガスとしての酸素ラジカルガスおよび水素ラジカルガスの少なくとも一方のガスを含むガスを供給するガス供給手段と、前記処理容器内を減圧する減圧手段と、前記処理容器内に設けられ、前記半導体基板を載置する中空構造を有する基板支持台と、この基板支持台の中空構造内にガスを流すとともに、前記ガスの温度を制御することにより、前記半導体基板の温度を制御する第1の基板温度制御手段と、前記凝集膜が形成された側から前記半導体基板に光を照射して前記半導体基板の温度を制御する消光時定数が所定値以下の閃光ランプからなる第2の基板温度制御手段とを具備してなることを特徴とする半導体製造装置。

【請求項5】前記ガス供給手段は、前記処理容器内に供給された酸素に紫外線を照射して酸素ラジカルを生成する消光時定数が所定値以下の紫外線ランプを有すること

を特徴とする請求項4に記載の半導体製造装置。

【請求項6】前記ガス供給手段は、マイクロ波放電した酸素ガスを温度制御された捕捉管に流すことを特徴とする請求項4に記載の半導体製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン酸化膜の形成に特徴がある半導体装置の製造方法および半導体製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータや通信機器の重要部分には、多数のトランジスタや抵抗等を電気回路を達成するようにむすびつけ、1チップ上に集積化して形成した大規模集積回路(LSI)が多用されている。このため、機器全体の性能は、LSI単体の性能と大きく結び付いている。

【0003】LSI単体の性能向上は、集積度を高めること、つまり、素子の微細化により実現できる。しかし、素子の微細化に関して現在ではプロセス上種々の問題が発生している。

【0004】例えば、Al合金配線を例にとると、配線幅、配線間隔について微細化は進む一方であるが、配線厚については緩やかな傾向でしか微細化が進んでいない。このため、Al合金配線を覆うように絶縁膜を形成した場合、配線間の溝は完全には絶縁膜で埋め込まれず、絶縁膜中に空洞(ボイド)が生じる。この空洞はH<sub>2</sub>O等が残留する原因となり、これが後にじわじわとにじみ出てAl合金配線が腐食するという問題が生じる。

【0005】一方、集積度を高めるために、従来のLOCOS法による素子分離から、埋込み素子分離法による素子分離の試みがなされている。この方法は従来のLOCOS法ではバースビークの制御に限界があるために考え出された素子分離方法であって、基板表面に制御性良く溝を掘ってその溝内に絶縁膜を埋め込むというものである。

【0006】しかしながら、従来の埋込み素子分離法には以下のような問題があった。すなわち、溝の深さの急峻さを表す量である溝の深さに対する溝の幅のアスペクト比が高くなると、溝は完全には絶縁膜で埋め込まれなくなり、素子分離が不完全になるため、絶縁不良という問題が生じる。さらに、溝を埋め込む絶縁膜にはストレスがかかり、その抑制が困難であるという問題があった。

【0007】アスペクト比の高い溝を埋め込む絶縁膜の形成方法にはいくつかあるが、その一つとして凝縮を利用したCVD法(以下、凝縮CVD法という)がある。凝縮CVD法とは、例えば、有機シランと酸素ラジカルあるいはオゾンを気相中で反応させて気相中間体を形成し、この気相中間体を基板温度が低温に設定されたシリコン基板の表面に付着させることにより、シリコン基板

上で気相中間体、有機シランを凝縮させてシリコン膜を形成するというものである。ここで、基板表面に溝があると、溝の底部から優先的に凝集が生じるので、高アスペクトの溝の場合でもシリコン酸化膜を埋め込みことができる。

【0008】しかしながら、従来の凝縮CVD法には以下に述べるような問題があった。すなわち、凝縮CVD法では基板温度を低温に設定して成膜を行なうため、上記例の場合であれば、有機シランや気相中間体に存在するCやHなどの不純物が、シリコン酸化膜中に多量に取り込まれ、これにより、シリコン酸化膜の膜ストレスが大きくなったり、後工程の高温熱処理で大きな体積収縮が起こり、膜減が生じるという問題があった。すなわち、従来の凝縮CVD法は、高アスペクト比の溝内に絶縁膜を埋め込む技術として有望視されていたが、その実用は困難であることが明らかになった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来の凝縮CVD法は、高アスペクト比の溝内に絶縁膜を埋め込む技術として有望視されていたが、大きな膜ストレス、大きな膜減が生じるという問題があって、その実用は困難であることが明らかになった。

【0010】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、凝縮CVD法における膜ストレス、膜減りの問題を改善した絶縁膜を形成できる半導体層装置の製造方法および製造装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

【概要】上記目的を達成するために、本発明に係る半導体装置の製造方法（請求項1）は、処理容器内に収容された半導体基板を第1の基板温度に設定するとともに、酸素ラジカルガスおよび酸素ラジカルを発生するガスの少なくとも一方のガスを含む酸素源ガスと、有機シランガスとからなる成膜ガスを導入して、この成膜ガスの反応により生成された気相中間体を前記半導体基板上に凝縮させることにより、前記半導体基板上に酸化シリコンの凝集膜を形成する凝集膜形成工程と、前記第1の基板温度より高い第2の基板温度に前記半導体基板を設定するとともに、酸素ラジカルガスおよび水素ラジカルガスの少なくとも一方のガスを含む雰囲気中で前記凝集膜を熱処理することにより、前記凝集膜を改質する改質工程と前記凝集膜形成工程と前記改質工程とからなる一連の工程を複数回繰り返すことにより、所望膜厚のシリコン酸化膜を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0012】また、本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項2）は、上記半導体装置の製造方法（請求項1）の改質工程において、消光時定数が所定値以下の閃光ランプを用いて、前記凝集膜が形成された側から前記半導体基板に光を照射して前記第2の基板温度に前記

半導体基板を設定することを特徴とする。

【0013】また、本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項3）は、上記半導体装置の製造方法（請求項1）の改質工程において、酸素ラジカルガスおよび水素ラジカルガスの少なくとも一方のガスが、消光時定数が所定値以下の紫外線ランプを用いて、酸素ラジカルを発生するガスおよび水素ラジカルガスを発生するガスの少なくとも一方を含むガスに紫外線を照射して生成されたものであることを特徴とする。

【0014】本発明に係る半導体製造装置（請求項4）は、半導体基板を収容する処理容器と、この処理容器内に、酸素ラジカルガスおよび酸素ラジカルを発生するガスの少なくとも一方のガスを含む酸素源ガスと有機シランガスとからなる前記半導体基板上に酸化シリコンの凝集膜を形成するための成膜ガス、ならびに前記凝集膜を熱処理する雰囲気ガスとしての酸素ラジカルガスおよび水素ラジカルガスの少なくとも一方のガスを含むガスを供給するガス供給手段と、前記処理容器内を減圧する減圧手段と、前記処理容器内に設けられ、前記半導体基板を載置する中空構造を有する基板支持台と、この基板支持台の中空構造内にガスを流すとともに、前記ガスの温度を制御することにより、前記半導体基板の温度を制御する第1の基板温度制御手段と、前記凝集膜が形成された側から前記半導体基板に光を照射して前記半導体基板の温度を制御する消光時定数が所定値以下の閃光ランプからなる第2の基板温度制御手段とを備えたことを特徴とする。

【0015】本発明に係る他の半導体製造装置（請求項5）は、上記半導体製造装置（請求項4）において、前記処理容器内に供給された酸素に紫外線を照射して酸素ラジカルを生成する消光時定数が所定値以下の紫外線ランプを付加したことを特徴とする。

【0016】本発明に係る他の半導体製造装置（請求項6）は、上記半導体製造装置（請求項4）において、ガス供給手段が、マイクロ波放電した酸素ガスを温度制御された捕捉管に流すことを特徴とする。

【0017】上記半導体製造装置の製造方法、上記半導体製造装置の好ましい形態は以下の通りである。本発明に係る半導体装置の製造方法（請求項1）において、酸素ラジカルを発生するガスが、 $O_3$  ガス、 $NO_2$  ガスおよび $CO_2$  ガスから選ばれる一つのガスまたは二つ以上のガスであることが好ましい。

【0018】本発明に係る半導体装置の製造方法（請求項1）において、有機シランガスが、エトオキシシリケート、メトオキシシリケート、ヘキサメチルジシリケート、主鎖のSiに水素原子もしくは水酸基が結合しているシラン重合体から選ばれる一つの化合物のガスまたは二つ以上の化合物の混合物のガスであることが好ましい。

【0019】本発明に係る半導体装置の製造方法（請求

項2または請求項3)において、消光時定数が50 msec以下であることが好ましい。一度に形成する凝集膜の厚さは10 nm程度であることが好ましい。この程度の厚さだと、生産性の低下を招かずに凝集膜中の不純物(O, Hなど)を効果的に除去できるからである。

【0020】第1の基板温度から第2の基板温度に至る時間、第2の基板温度から第1の基板温度に至る時間は、生産性の観点から100 msec以下にすることが好ましい。

【0021】閃光ランプに50 msec以下で開閉動作ができる遮蔽板を設けて、実効的に消光時定数を50 msec以下にしても良い。捕捉管の温度制御においては、マイクロ波放電した酸素ガスを液体窒素温度にまで冷却した後、10 sec以下の短時間で暖める(ただし20℃以下)。これにより、急激に放出されるガスは酸素ラジカルガスとなる。

【0022】第1の基板温度は-50℃以上50℃以下、第2の基板温度は400℃以上600℃以下が好ましい。本発明に係る半導体製造装置(請求項4または請求項6)において、消光時定数が50 msec以下であることが好ましい。

【0023】本発明に係る半導体製造装置(請求項4)において、酸素ラジカルを発生するガスが、O<sub>3</sub>ガス、NO<sub>2</sub>ガスおよびCO<sub>2</sub>ガスから選ばれる一つのガスまたは二つ以上のガスであることが好ましい。

【0024】本発明に係る半導体製造装置(請求項4)において、有機シランガスが、エトオキシシリケート、メトオキシシリケート、ヘキサメチルジシリケート、テトラメチルシラン、主鎖のSiに水素原子または水酸基が結合しているシラン重合体から選ばれる一つの化合物または二つ以上の化合物の混合物のガスであることが好ましい。

【0025】なお、上記シラン重合体には炭素が含まれていないので、上記シラン重合体を用いる場合には、凝集膜中に炭素が取り込まれることはない。また、本発明は、特に表面に高アスペクト比の凹部が存在する基板に適用した場合に、その効果が顕著に表れる。すなわち、膜ストレス等を招かずに高アスペクト比の凹部の内部をシリコン酸化膜により完全に充填できる。

【0026】[作用]本発明に係る半導体装置の製造方法(請求項1~請求項3)によれば、凝集膜形成工程において酸化シリコンの凝集膜が形成される。この凝集膜には、体積収縮により、膜減が生じるものの、最終的に形成するシリコン酸化膜よりも薄いので、膜減は小さいものとなる。この段階では、凝集膜中に膜ストレス等の原因となる炭素や水素などの不純物が存在する。

【0027】次の改質工程により、上記不純物は、酸素ラジカルと反応して炭素酸化物および水などの形で気相中に蒸発して、凝集膜から除去される。このとき、凝集膜形成工程の場合と同様に、凝集膜には、体積収縮によ

り、膜減が生じるものの、最終的に形成するシリコン酸化膜よりも薄いので、膜減は小さいものとなる。

【0028】このように凝集膜形成工程と改質工程とにおいて膜減が生じるが、この膜減は小さいので、凝集膜形成工程と改質工程とからなる一連の工程を複数回繰り返すことにより、所望膜厚のシリコン酸化膜を容易に形成できる。したがって、本発明によれば、膜ストレス等の原因となる炭素や水素などの不純物が存在しない所望膜厚のシリコン酸化膜が容易に得られるようになる。

【0029】また、本発明では、成膜機構として凝集を利用しているので、通常のコンフォーマルCVD法の場合と異なり、基板表面に形成された高アスペクト比の凹部(配線溝、接続孔)内にボイドのない良好な形状のシリコン酸化膜を形成できる。このシリコン酸化膜は、上述したように、不純物が含まれていないので、通常のコンフォーマルCVD法により成膜されたシリコン酸化膜に比べても見劣りのない膜質を有するものである。

【0030】本発明に係る半導体製造装置(請求項4~請求項6)によれば、第1の基板温度制御手段および第2の基板温度制御手段を備えているので、これら基板温度制御手段を用いることにより、第1の基板温度と第2の基板温度との切り替えを速やかに行なえるようになる。したがって、上記本発明に係る半導体装置の製造方法を実施するに際して、工業上問題がない程度のシリコン酸化膜の生産性を確保できるようになる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態(実施形態)を説明する。

(第1の実施形態)図1は、本発明の第1の実施形態に係る凝縮CVD装置の概略構成を示す模式図である。

【0032】図中、101は成膜室を示しており、この成膜室101はゲートバルブ102を介して排気口103に接続されている。成膜室101は図示しない排気ポンプにより排気口103から真空排気されるようになっており、その真空到達度は $2 \times 10^{-7}$  Torr以上である。成膜室101にはその圧力制御に用いるための圧力計104が設けられている。

【0033】また、成膜室101には第1~第4のガス供給配管105~108が設けられている。第1および第2のガス供給配管105、106は有機シランガスであるTEOSガスを成膜室101内に供給するためのものである。第3のガス供給配管107は酸素ラジカルガスを成膜室101内に供給するためのものである。そして、第3のガス供給配管108は不活性ガス(N<sub>2</sub>/Arガス)を成膜室101内に供給するためのものである。

【0034】ガス供給配管105~108にはそれぞれストップバルブ109~112が設けられている。すなわち、ガス供給配管105、106はそれぞれストップバルブ109、110を介して後述するTEOS供給源

に接続されている。また、ガス供給配管107はストップバルブ111を介して酸素ラジカル源に接続され、ガス供給配管108はストップバルブ112を介して不活性ガス源に接続されている。

【0035】また、成膜室101内にはシリコン基板等の半導体基板113を載置するための石英製の基板支持台114が設けられている。この基板支持台114は中空構造になっており、この中空構造内に液体窒素で冷却した窒素ガスまたは加熱された（室温）の窒素ガスを流すことにより、基板支持台114を急速に降温または昇温できるようになっている。この降温または昇温は以下に説明する降温・昇温機構によって実現されるようになっている。

【0036】すなわち、降温・昇温機構は、大きく分けて、窒素（ $N_2$ ）ガスを基板支持台114の中空構造内に導入するための窒素ガス導入配管115と、この窒素ガス導入配管115内を流れる窒素ガスを冷却する液体窒素冷却器116と、窒素ガス導入配管115から基板支持台114の中空構造内に導入された窒素ガスを排気する真空排気ポンプ117に接続された窒素ガス排気配管118から構成されている。

【0037】窒素ガス導入配管115は2系統に分かれており、一方はストップバルブ119、液体窒素冷却器116、ストップバルブ120を介して基板支持台114の中空構造内に接続される冷却配管系であり、他方はストップバルブ121、ストップバルブ120を介して基板支持台114の中空構造内に接続される非冷却配管系である。

【0038】なお、窒素ガス導入配管115には図示の如く質量流量計122、圧力計123が設けられている。また、窒素ガス排気配管118には図示の如く圧力計124、ストップバルブ125が設けられている。

【0039】この降温・昇温機構の基本動作は以下の通りである。すなわち、基板支持台114を降温する場合には、ストップバルブ119、120を開け、ストップバルブ121を閉じる。この結果、液体窒素冷却器116で冷却された窒素ガスが基板支持台114の中空構造に導入され、基板支持台114は降温される。したがって、半導体基板113は冷却される。

【0040】一方、基板支持台114を昇温する場合には、ストップバルブ119、120を閉じ、ストップバルブ121を開ける。この結果、液体窒素冷却器116で冷却されない室温の窒素ガスが基板支持台114の中空構造に導入され、基板支持台114は昇温される。したがって、半導体基板113は加熱される。

【0041】また、基板支持台114の上方には石英窓126を介して基板表面側に対面した最大出力1KWattの6本の棒状のタングステンフラッシュランプ127（閃光ランプ）が配置されている。これらタングステンフラッシュランプ127の上方には紫外線ランプ12

8、反射ミラー129が順次が配置されている。

【0042】これらタングステンフラッシュランプ127を点灯することにより、立ち上がり時定数（消光時定数）10msecという短時間で基板温度を所定の温度（例えば450℃）に設定することができる。図2にそのことを示すタングステンフラッシュランプの放出光強度の時間依存性を示す。この図2から短時間で最大温度550℃にまで基板温度を設定できることが分かり、また、最大温度に達した後すみやかに基板温度が低下することも分かる。

【0043】なお、図2の特性図は一例であり、実際にこの系で高速に温度制御できる基板温度の範囲は200～600℃である。また、消光時定数が所定値（50msec）よりも大きいランプを用いる場合には、50msec以内で開閉動作ができる遮蔽板を用いて実効的に消光時定数が小さい閃光ランプを作成することもできる。

【0044】基板を冷却する場合には、タングステンフラッシュランプ127の閃光を停止してから、上記降温・昇温機構により基板支持台114を降温する。例えば、質量流量計122により窒素ガスの流量を20～2000cm<sup>3</sup>/minに制御するとともに、真空排気ポンプ117により基板支持台114の中空構造部内の圧力を100Torr～1atmに制御することにより、20msec以内で-50～50℃の範囲で基板温度を冷却することができる。

【0045】図3は、上述したTEOSガスの供給部の概略構成を示す模式図である。図中、300は所定の温度例えば80℃に保持された恒温槽を示しており、この恒温槽300内にはTEOSボンベ301が収容されている。恒温槽300は二つに分岐されたガス配管302により同サイズの第1および第2のガス溜め303、304に接続されている。

【0046】第1のガス溜め303は第1のガス供給配管105に接続されている。第1のガス溜め303に設けられたガス配管のうち恒温槽300内の部分はTEOSボンベ301と同様に所定の温度例えば80℃に保持され、恒温槽300から出た部分はヒータ306により所定の温度例えば80℃に保持されている。このようにして温度が低いと生じるTEOSの凝集を効果的に防止できる。

【0047】同様に、第2のガス溜め304は第2のガス供給配管106に接続され、第2のガス溜め304に設けられたガス配管のうち恒温槽300内の部分はTEOSボンベ301と同様に所定の温度例えば80℃に保持され、恒温槽300から出た部分はヒータ308により所定の温度例えば80℃に保持され、TEOSの凝集が効果的に防止されている。

【0048】TEOSボンベ301には元バルブ309が設けられ、第1のガス溜め303と元バルブ309と



の間のガス配管302には分離バルブ310が設けられている。同様に、第2のガス溜め304と元バルブ309との間には分離バルブ311が設けられている。また、第1のガス溜め303には圧力計312、第2のガス溜め304には圧力計313が設けられている。また、図中、314はTEOSポンプ301に導入される窒素(N)<sub>2</sub>ガスを制御するためのバルブである。

【0049】なお、スペースを節約するために、第2のガス溜め304に設けられたガス配管106を省略し、第2のガス溜め304を分離バルブ306を介して第1のガス溜め303に設けられたガス配管に接続する構成にしても良い。この場合、第2のガス供給配管106がなくなり、第1のガス供給配管105のみとなる。あるいは逆のガス配管を省略しても良い。

【0050】TEOSガスの供給方法は以下の通りである。まず、第1および第2のガス溜め303、304を排気する。この排気は例えば成膜室101を排気する図示しない排気ポンプを用いる。このとき、分離バルブ305、307は開き、他のバルブは閉じておく。上記排気ポンプの代わりに専用の排気ポンプを用いても良い。いずれの場合も、配管に水分があるとTEOSが容易に過水分解され、活性なシラノールが形成されるので、水分管理を十分に行なって残留水分を低レベルに維持することが好ましい。

【0051】次に分離バルブ305、307を閉じ、分離バルブ310、311を開け、TEOSポンプ301の元バルブ309を開ける。この結果、TEOSガスが第1および第2のガス溜め303、304に流れ込む。このとき、圧力計312、312を用いて、第1および第2のガス溜め303、304内が所定の圧力例えば7kPaに達したら、分離バルブ310、311を閉じる。

【0052】次に図4のタイミングチャートに従ってTEOSガスを供給する。まず、分離バルブ305を2秒間だけ開けて反応室101内にTEOSガスを供給する。このとき、第1のガス溜め303の圧力は最終的に $1 \times 10^{-1}$  Paになった。次に分離バルブ305を閉じると同時に分離バルブ310を開けて、次の操作のために第1のガス溜め303にTEOSガスを供給する。ここで、第1のガス溜め303の圧力が約7kPaになるには約10秒、約6.5kPaになるには約5秒かった。

【0053】次に分離バルブ305を閉じてから2秒間だけ紫外線ランプ128により凝集膜が形成される基板側から紫外線照射を行なう。成膜室101内には酸素をマイクロ波放電して得られた酸素ラジカルが供給されるがその量は少なく、ラジカル状態でない酸素も導入される。このラジカル状態でない酸素が上記紫外線照射により活性化され、酸素ラジカルが多量に生成される。

【0054】次にバルブ307を2秒間だけ開けて、第

2のガス溜め307に溜められたTEOSガスを成膜室101内に供給する。このとき、第2のガス溜め304の最終的な圧力は第1のガス溜め303のそれと同じであった。次に分離バルブ307を閉じると同時に分離バルブ311を開けて、次の操作のために第2のガス溜め304にTEOSガスを供給する。

【0055】このように第1のガス溜め303、第2のガス溜め304に溜められたTEOSガスを各々一度反応室101内に供給し、供給後に2度熱処理する期間を1周期とすると、この1周期の操作で2回TEOSガスが反応室101内に供給される。この結果、1周期の操作で基板113上には酸化シリコンの凝集膜が2回形成され、各々の凝集膜は酸素ラジカル雰囲気での熱処理により焼固められる。

【0056】このとき、1周期の操作で基板113上に形成された凝集膜の厚さは22nmであった。つまり、4秒間で11nm形成されたことになり、総括的な堆積速度は165nm/minであったことになる。この値は上記堆積方法を工業的に使用しても十分実用的であることを意味している。上記値は一例に過ぎず、さらにガス溜めを増やしたり、1周期の時間を短くすることにより、堆積速度を0.5μm/minまで速めることができる。また、TEOSガスを導入する時間と紫外線照射時間はほぼ等しいことが好ましい。

【0057】次に本実施形態の凝集CVD装置を用いたシリコン酸化膜の形成方法についてより具体的に説明する。まず、反応室101内に基板113を搬送して基板支持台114上に載置した後、反応室101を排気口103から $1 \times 10^{-6}$  Pa以下に排気する。基板113としては、図5(a)に示すようなシリコン基板、つまり、表面に高アスペクト比の溝と低アスペクト比の溝とが形成されたシリコン基板を用いた。図中、501は高アスペクト比の溝が形成された領域、503は低アスペクト比の溝が形成された領域、502、504は平坦な領域を示している。

【0058】次にストップバルブ119、120、125を開き、ストップバルブ121を閉じる。すなわち、液体窒素冷却器116により冷却された窒素ガスを基板支持台114の中空構造内に流す。このとき、質量流量計122により窒素ガスの流量を1.1l/minに制御した。この場合、液体窒素冷却器116を通った窒素は約-60℃に冷却され、また、基板支持台114は-40℃、基板113は-35℃に冷却された。

【0059】次にストップバルブ111を開いてO<sub>2</sub>ガスとOラジカルガスを所定量反応室101内に供給する。Oラジカルガスは、例えば、流量200cm<sup>3</sup>/minで供給される酸素を2.45GHz、200Wattのマイクロ波により放電させて形成する。この状態でストップバルブ109を開いて、先に示した手順で一定量のTEOSガスを間欠的に反応室101内に供給し



て、酸化シリコンの凝集膜を基板113上に形成する。TEOSガスを2秒供給した後、ストップバルブ109, 110を閉じる。

【0060】図5(b)にこの工程(凝集膜形成工程)で形成された酸化シリコンの凝集膜( $\text{SiO}_2$ 膜)502を示す。領域501の溝底部の凝集膜505の厚さは約20nm、領域503の溝底部の凝集膜505の厚さは約18nmであった。この結果は走査型電子顕微鏡(SEM)によるものである。

【0061】次にオラジカルを流したままで、ストップバルブ119を閉じ、ストップバルブ121を開けて冷却されない窒素ガスを基板支持台114の中空構造部に流すとともに、タングステンフラッシュランプ127および紫外線ランプ128を点灯する(改質工程)。これにより、基板温度は1msec以内に400℃になり、凝集膜( $\text{SiO}_2$ 膜)505を効果的にオラジカル雰囲気の中で熱処理できた。

【0062】このとき、凝集膜( $\text{SiO}_2$ 膜)505は、オラジカルと熱により焼固められて $\text{SiO}_2$ 膜となるとともに、成膜時に混入した $\text{CH}_3$ 基はオラジカルと反応して炭素酸化物や水などの形で気相中に蒸発して除去される。同様に成膜時に混入した $\text{H}_2\text{O}$ 等も除去される。このように膜ストレスの原因となる不純物が除去されて改質される。

【0063】凝集膜形成工程と改質工程を合わせた1サイクルで形成できた $\text{SiO}_2$ 膜の膜厚は501領域の溝底部で20nm弱、領域503の溝底部で18nm弱であった。すなわち、1サイクルで形成する凝集膜は薄いので膜減は十分に小さいものとなる。

【0064】上記1サイクルで形成される $\text{SiO}_2$ 膜の膜厚の再現性は良く、100サイクル後の膜厚は、501領域の溝底部で2 $\mu\text{m}$ 、領域503の溝底部で10 $\mu\text{m}$ であった。しかも、所要時間は5分であり、十分に実用的な成膜速度であった。また、900℃の熱処理でも体積収縮は約2%であり、十分に低い実用的な値である。また、焼固め後の膜ストレスは $3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であり、十分に低い実用的な値である。

【0065】以上述べた凝集膜形成工程と改質工程を合わせた1サイクルのプロセスを複数回繰り返すことにより、不純物や膜減が十分に少ない所望の厚さ(溝を完全に埋め込む厚さ)のシリコン酸化膜が形成されることになる。

【0066】本実施形態によれば、従来の凝集CVD法で問題であった膜ストレスや膜減を十分に改善できる。したがって、高アスペクト比の凹部(配線溝、接続孔)内に絶縁膜を埋め込む技術として有効な凝集CVD法を実用的なものとすることができる。

【0067】次に本実施形態の変形例について説明する。すなわち、改質工程において酸素ラジカルの代わりに水素ラジカルを用いた場合について説明する。上記凝

集膜形成工程で得られた凝縮膜を二次イオン質量分析(SIMS3)で調べたところ、その内部にはSiおよびOの他にC, Hが多量に含まれていることが分かった。

【0068】この理由としては、成膜ガスであるTEOSガスの気相中での反応が十分に進まず、アルキル基( $\text{C}_n\text{H}_m$ )が除去されないまま凝縮が起こったこと、気相のTEOSガスおよび反応で生じたアルキル基を有するガスが凝縮して膜中に取り込まれことが考えられる。

【0069】このことは、凝縮膜をその場的にフーリエ変換赤外分光法で調べても、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ の伸縮振動に基づく吸収ピークが見られることから裏付けられる。

【0070】これらアルキル基を除去するために本実施形態では酸素ラジカル(オラジカル)を用いたが、水素ラジカルを用いることも効果があることが分かった。すなわち、酸素ラジカルを形成・供給する配管に試験的に水素を流して酸素ラジカルのとくと全く同様にしてマイクロ波放電をたてて、水素ラジカルを作り、成膜室101内に供給して1サイクルで薄い改質された凝集膜を形成する。各工程(凝集膜形成工程/と改質工程)においてFT-IRの透過による吸収スペクトルとSIMSによる膜中の不純物を調べたところ、凝集膜形成工程における凝縮膜には多量のC, Hが検出されたが、改質工程においてはほとんど検出されなかった。

【0071】これは次の理由によると考えられる。水素ラジカルは凝縮膜中を自由に拡散する。凝縮膜が約20nmと薄いこともあって凝縮膜の底まで一様に水素ラジカルは拡散すると考えられる。

【0072】水素ラジカルは極めて活性で、 $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_m$ の結合があると、 $\text{Si}-\text{C}$ のボンドにインサージョンしてSiのダングリングボンドと $\text{CH}_4$ および $\text{C}_2\text{H}_6$ などの飽和炭化水素の化合物を作る。

【0073】これらの化合物は蒸気圧が高いので、凝縮膜中を拡散し、表面から真空中に脱離して凝縮膜中から除去される。このため、水素ラジカル雰囲気凝縮膜を曝すとC, Hの含有率が下がるものと考えられる。

(第2の実施形態)図6は、本発明の第2の実施形態に係る凝縮CVD装置の要部概略構成を示す模式図である。なお、図1の凝縮CVD装置と対応する部分には図1と同一符号を付してあり、詳細な説明は省略する。

【0074】本実施形態の凝縮CVD装置が第1の実施形態のそれと異なる点は、高濃度の酸素ラジカルを生成できることにある。酸素ラジカルを成膜室101に供給するためのガス供給配管107は、ストップバルブ111を介してU形状のトラップ(捕捉管)701の一端に接続されている。このトラップ701は、液体窒素703が充填されている金属デュワー瓶702内に収めることができ、通常は、液体窒素温度まで冷却されてい

る。

【0075】トラップ701の他端はストップバルブ704を介して $O_2$  ガスが供給される配管706が接続されており、配管705の途中にはマイクロ波放電を起こすためのキャビティ705が接続されている。なお、700は排気ポンプに繋がったストップバルブを示している。

【0076】本実施形態では、このようなトラップ701、金属デュワー瓶702、キャビティ705等により構成された高濃度酸素ラジカル生成ユニット（以下、単にユニットという）が複数設けられている。なお、図6には一つのユニットしか示していない。

【0077】次に本実施形態の凝集CVD装置を用いたシリコン酸化膜の形成方法について説明する。まず、ストップバルブ111を閉じ、ストップバルブ700、704を開き、配管706に流れる $O_2$  ガスの流量を図示しない質量流量計により200cc/minに設定するとともに、キャビティ705を周波数2.45GHz、電力200Wattにて作動させてマイクロ波放電を起こすことにより、酸素ラジカルを生成する。

【0078】この酸素ラジカルは液体窒素温度まで冷却されたトラップ701にて効果的に捕獲され、トラップ701内には多量の酸素ラジカルが蓄えられる。なお、トラップ701にはラジカル状態でない酸素( $O_2$ 、 $O_3$ )も蓄えられる。

【0079】次に金属デュワー瓶702を下げて、短時間(10sec以下)で所定の温度(20℃以下)までトラップ701を暖める。温度上昇が緩い初期の間はストップバルブ700を開けて、排気を行なう。良い。

【0080】次にストップバルブ700を閉めて、トラップ701内の圧力を高め、所望の圧力になったら、ストップバルブ111を開いて、高濃度の酸素ラジカルガス、酸素( $O_2$ 、 $O_3$ )ガスを成膜室101内に供給する。

【0081】ここで、ストップバルブ111を開く前のトラップ702内の圧力は、通常、10Torr以下とするが、成膜室101の高真空排気系が故障しない範囲でなるべく高い方が望ましい。

【0082】また、高濃度の酸素ラジカルガス、酸素( $O_2$ 、 $O_3$ )ガスを成膜室101に導入するタイミングは、第1の実施形態のそれと同じにする。凝集膜形成工程で高濃度の酸素ラジカルを用いることにより、有機シランの凝縮性が改善されることを確認した。得れた $SiO_2$  膜の不純物分析を行なった結果、C、Hの含有量は極端に少なく、具体的には、Cで数atm%、HはSIMSでバックグラウンドレベルであった。また、改質工程でも高濃度の酸素ラジカルを用いることにより、 $SiO_2$  膜中のC、H濃度をさらに低減できることを確認した。

(第3の実施形態) 図7は、本発明の第3の実施形態に

係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。これは本発明を層間絶縁膜に適用した例である。

【0083】まず、図7(a)に示すように、シリコン基板801上に熱酸化法により厚さ0.2 $\mu m$ の $SiO_2$  膜802を形成する。次に同図(a)に示すように、Al-1%Si-0.2通常の光露光法を用いて $SiO_2$  膜802上にAl合金配線パターン803を形成する。Al合金配線パターン803の最小配線幅は0.2 $\mu m$ 、最大配線幅は2 $\mu m$ であり、最小スペースは0.15 $\mu m$ 、最大スペースの幅は10 $\mu m$ である。したがって、表面にはアスペクト比の高いパターンが存在することになる。

【0084】次に同図(a)に示すように、通常のプラズマCVD法を用いて表面を保護するための厚さ0.05~0.1 $\mu m$ 程度の $SiO_2$  膜804を全面に形成する。次に図7(b)、図7(c)に示すように、第1の実施形態の手順に従って、凝集膜形成工程と改質工程を繰り返して、厚さ0.7 $\mu m$ の $SiO_2$  膜805を全面に形成する。

【0085】図7(b)は $SiO_2$  膜805の形成途中の断面図であり、図7(c)は完成後の断面図である。図7(c)から表面に高アスペクト比のパターンが存在しても、ボイドもなく溝底部から $SiO_2$  膜805が埋まっていることが分かる。

【0086】また、 $SiO_2$  膜805中の不純物の残留量、膜ストレスは、第1の実施形態のそれとほぼ同様であった。ただし、本実施形態では、Al合金配線803が存在するので、改質工程の熱処理温度は500℃以下としている。この温度では凝縮膜の体積収縮は無視できるレベルであった。

【0087】また、改質工程で、水素ラジカルを用いても上記変形例と同様に良い結果が得れた。これは単に下地基板の表面の形状が変わっただけであるので、当然予想された結果である。この方法により、Al合金配線間スペース0.1~2 $\mu m$ 、Al合金配線の膜厚0.4~1.0 $\mu m$ の試料を用いて、凝縮膜を埋め込むと、最大アスペクト比(=Al合金配線の膜厚/Al合金配線間のスペース)が10まで「巣」もなく平坦に埋込むことができた。

【0088】なお、本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では、 $O_2$  のマイクロ波放電によりOラジカルを発生させたが、他の方法によりOラジカルを発生させても良い。

【0089】例えば、オゾン( $O_3$ )を用いても良い。これは、 $O_3 \rightarrow O^* + O_2$  でOラジカルを発生するからである。このOラジカルは上記Oラジカルと同様に $^3P$ 状態である。

【0090】この $^3P$ 状態のOラジカルは主に原子の引き抜き反応に寄与するといわれている。これは、Oの最外殻の電子スピンの状態が(up, up)または(d o

wn, down)の組み合わせになるため、結合を作っている原子間に割り込めないことによる。

【0091】ここで、 $O_3$ が分解してラジカルを発生する場合において、紫外光を照射すると、 $^1D$ 状態のラジカルが主に発生する。 $^1D$ 状態のラジカルは、最外殻の電子スピンの状態が(up, down)のペアになるため、結合を作っている原子間に割り込みやすい。このため、有機シランである主鎖に水素原子または水酸基が結合したシラン重合体を作るには、 $^1D$ 状態のラジカルを作ることが重要で、 $O_3$ をラジカル源として用いる場合でも紫外ランプを用いることは有効であった。また、他のラジカル源としては、例えば $NO_2$ 、 $CO_2$ があげられる。また、ラジカルとHラジカルを同時に用いても良い。

【0092】また、上記実施形態では、成膜材料としてTEOSを用いた場合について説明した他の有機シランを用いても良い。例えば、テトラメトオキシシリケート( $Si(OCH_3)_4$ , TMOS)、テトラメチルシラン( $Si(CH_3)_4$ , TMS)、テトラメチルシラン(TMS)など室温で液体であり、数Torr程度の蒸気圧がある有機シランであれば良い。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

【0093】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、凝集膜形成工程と改質工程とを繰り返すことにより、膜ストレス等の原因となる不純物を含まない所定膜厚のシリコン酸化膜を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る凝縮CVD装置の概略構成を示す模式図

【図2】タングステンフラッシュランプの点灯時間と基板温度との間の関係を示す特性図

【図3】図1の凝縮CVD装置のTEOSのガス供給部の概略構成を示す模式図

【図4】TEOSガスの供給方法を説明するためのタイミングチャート

【図5】本発明の第1の実施形態に係るシリコン酸化膜の形成方法を説明するための断面図

【図6】本発明の第2の実施形態に係る凝縮CVD装置の要部概略構成を示す模式図

【図7】本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図

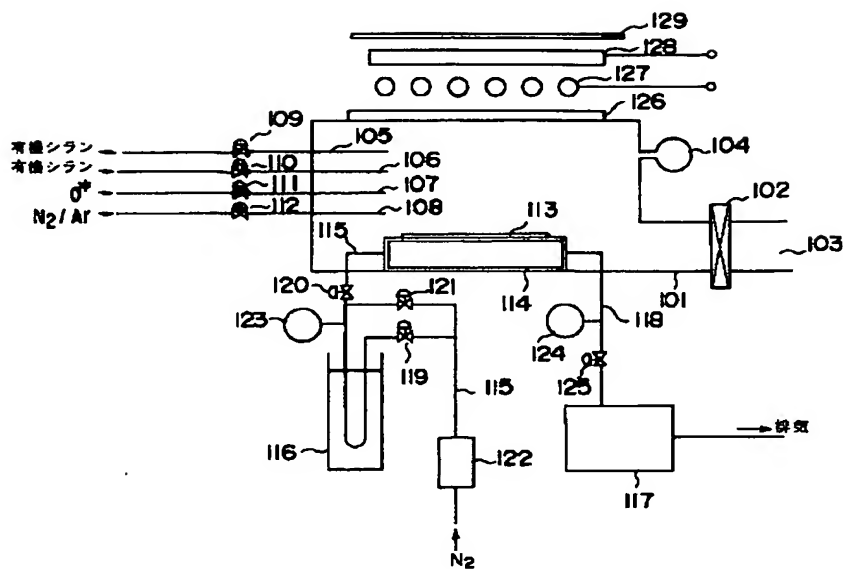
【符号の説明】

101…成膜室  
102…ゲートバルブ  
103…排気口  
104…圧力計  
105…第1のガス供給配管  
106…第2のガス供給配管  
107…第3のガス供給配管

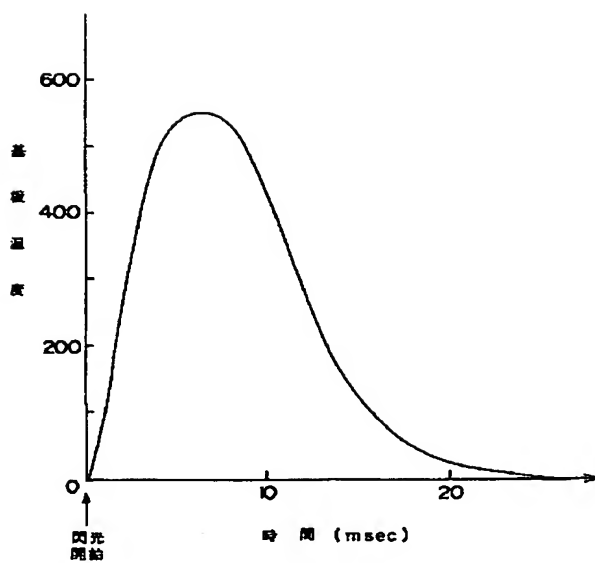
108…第4のガス供給配管  
109…ストップバルブ  
110…ストップバルブ  
111…ストップバルブ  
112…ストップバルブ  
113…半導体基板  
114…基板支持台  
115…窒素ガス導入配管  
116…液体窒素冷却器  
117…真空排気ポンプ  
118…窒素ガス排気配管  
119…ストップバルブ  
120…ストップバルブ  
121…ストップバルブ  
122…質量流量計  
123…圧力計  
124…圧力計  
125…ストップバルブ  
126…石英窓  
127…タングステンフラッシュランプ(閃光ランプ)  
128…紫外線ランプ  
129…反射ミラー  
301…TEOSボンベ  
302…ガス配管  
303…第1のガス溜め  
304…第2のガス溜め  
305…分離バルブ  
306…ヒータ  
307…分離バルブ  
308…ヒータ  
309…元バルブ  
310…分離バルブ  
311…分離バルブ  
312…圧力計  
313…圧力計  
501…高アスペクト比の溝が形成された領域  
502…平坦な領域  
503…低アスペクト比の溝が形成された領域  
504…平坦な領域  
505…凝集膜  
701…トラップ(捕捉管)  
702…金属デューフ瓶  
703…液体窒素  
704…ストップバルブ  
705…キャビティ  
706…配管  
801…シリコン基板  
802…熱酸化 $SiO_2$ 膜  
803…Al合金配線パターン  
804…プラズマCVD $SiO_2$ 膜

805...凝集CVDSiO<sub>2</sub>膜

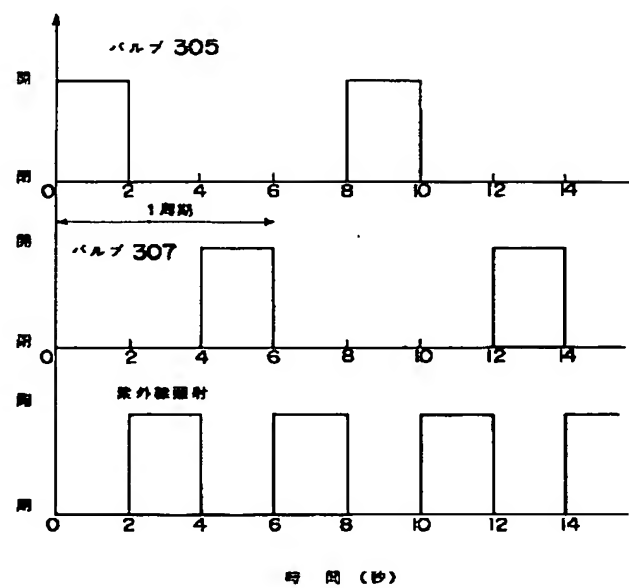
【図1】



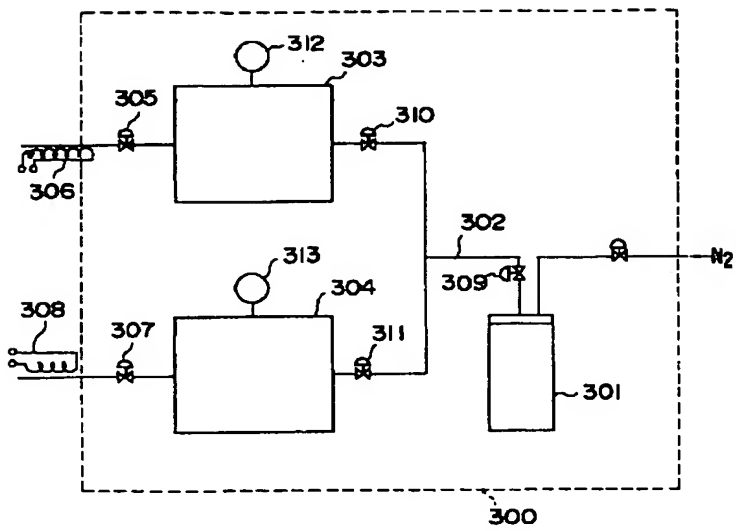
【図2】



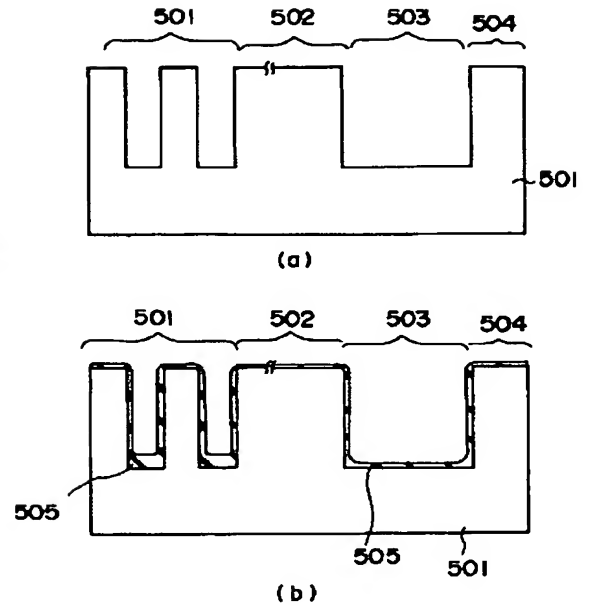
【図4】



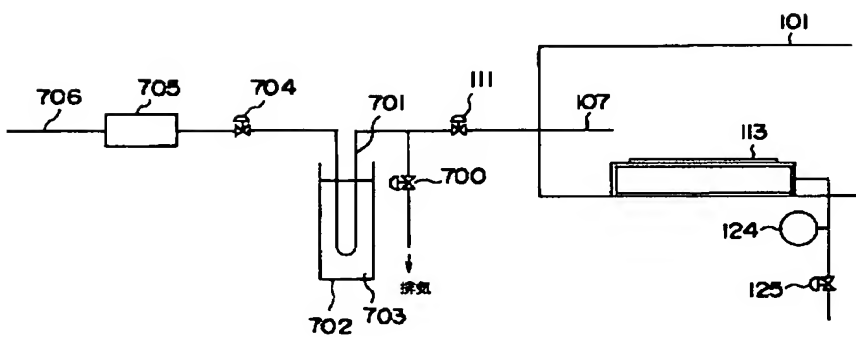
【図3】



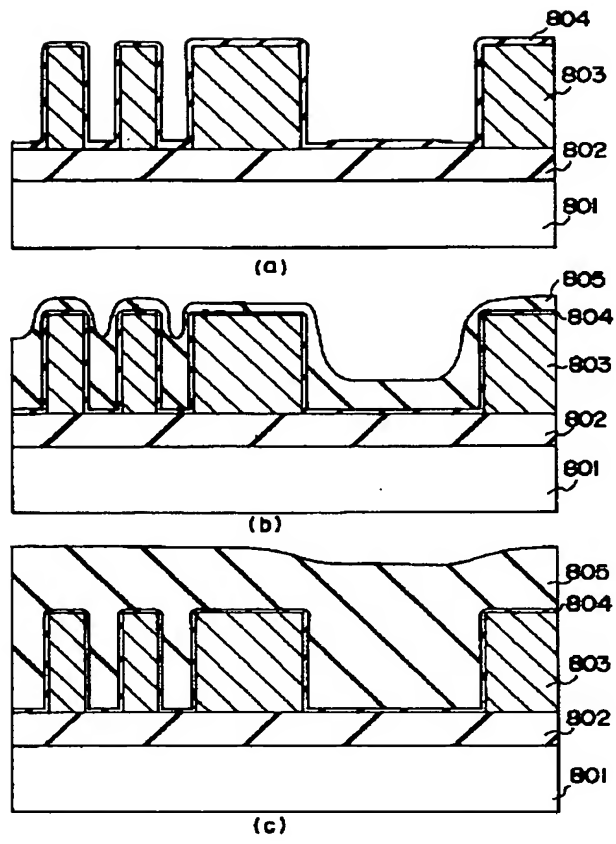
【図5】



【図6】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**